

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-504542
(P2001-504542A)

(43) 公表日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 F 8/46

255/02

識別記号

F I

C 0 8 F 8/46

255/02

テマート* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-524229
 (86) (22) 出願日 平成9年11月18日 (1997. 11. 18)
 (85) 翻訳文提出日 平成11年5月25日 (1999. 5. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP 97/06415
 (87) 国際公開番号 WO 98/23652
 (87) 国際公開日 平成10年6月4日 (1998. 6. 4)
 (31) 優先権主張番号 19648895. 8
 (32) 優先日 平成8年11月26日 (1996. 11. 26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, JP, KR, RU, SG

(71) 出願人 クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ
 シュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、D-65929 フランク
 フルト・アム・マイン、プリュエニングス
 トラーセ、50
 (72) 発明者 ホーナー・ゲルト
 ドイツ連邦共和国、D-86368 ゲルスト
 ホーフェン、アドルフ・フォン・ペーヤー
 ー스트ラーセ、26
 (74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54) 【発明の名称】 極性変性されたポリプロピレンワックス

(57) 【要約】

本発明は非極性のプロピレン単独重合体または共重合体ワックスを α 、 β -不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5~120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20~50000mPa・s (170℃)の熔融粘度および90~165℃の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体または共重合ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラタイプまたはメタロセンタイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして90~165℃の軟化点(環球法)を有することを特徴とする、上記ワックスに関する。このワックスは合成樹脂添加剤として、水性分散物のためにまたはホットメルト接着剤調製物のために適している。

【特許請求の範囲】

1. 非極性のプロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスを α , β —不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa・s（170℃）の熔融粘度および90～165℃の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体—または—共重合ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセン—タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1—オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして90～165℃の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。
2. 非極性のプロピレン単独重合体ワックスを α , β —不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa・s（170℃）の熔融粘度および90～165℃の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセン—タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって製造されておりそして90～165℃の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。
3. 非極性のプロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスを α , β —不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa・s（170℃）の熔融粘度および90～145℃の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセン—タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1—オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして90～145℃の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。

4. 非極性のプロピレン単独重合体ワックスを α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、 $0.5 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ の酸価またはケン化価、 $20 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170°C)の溶融粘度および $90 \sim 145^\circ\text{C}$ の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセンータイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって製造されておりそして $90 \sim 145^\circ\text{C}$ の軟化点(環球法)を有することを特徴とする、上記ワックス。
5. 請求項1～4に従うワックスを水性分散物、ホットメルト接着剤調製物にまたは合成樹脂添加剤として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

極性変性されたポリプロピレンワックス

本発明は、チグラータイプまたはメタロセンータイプの触媒を使用する重合法で製造される非極性のポリプロピレンワックス前駆体をベースとする極性変性されたポリプロピレンワックスに関する。

極性変性されたポリオレフィンワックスは、多方面で、例えば手入れおよびクリーニング剤の分野および工業分野のための水性分散剤を製造するために、合成樹脂を加工する際の添加物としてまたはホットメルト組成物における調製成分として使用される。ポリエチレンワックスの変性は一般に空気での酸化によって行なう。高級オレフィン、例えばプロピレンをベースとするポリマーワックスの場合にはこの方法は使用できない。何故ならばこの場合には空気酸化が大抵の用途で使用不能の柔らかな変色した生成物を生じるからである。この種のワックスの場合には、上述の用途に必要とされる極性変性を代わりに極性のオレフィン性二重結合含有化合物とラジカル反応させることによって達成することができる。

米国特許第3, 481, 910号明細書から、ポリオレフィン炭化水素を不飽和のポリカルボン酸またはその誘導体と攪拌式反応装置中で反応させることによって製造される極性のワックス様ポリオレフィンが公知である。この変性のために使用されるポリオレフィンワックスは高分子量のポリオレフィン合成樹脂の熱分解によって製造される。変性の際の反応温度は200～400℃であり、実施例においては325℃より下ではない。先ず第一に、重合および続く分解の二段階によって製造されるワックス原料を製造するのに多大な費用が必要とされる点が欠点である。更に実際の変性反応のために必要とされる高温およびそれに関連しての反応生成物の熱による劣化の危険も欠点である。

米国特許第3, 480, 580号明細書および同第5, 290, 954号明細書には、ポリオレフィン合成樹脂の熱分解でポリオレフィンワックスを極性変性する別の方法が開示されている。極性成分との反応をラジカル形成剤の存在下に150～300℃あるいは190℃以下の温度で行なう。変性反応は、同時に進

行する架橋を知らせる熔融粘度の増加を伴う。米国特許第5, 290, 954号

明細書に記載の実施例から判る様に、生成物の再現性は生成物の熔融粘度および均一性に関して不満足である。制御不能に上昇する粘度もあるいは反応混合物の架橋も攪拌装置を妨害する危険がある。

米国特許第4,041,056号明細書には、パラフィンおよびポリエチレンワックスを無水マレイン酸およびその類似化合物と反応させることによって製造される生成物が開示されている。由来が詳細に規定されていないポリプロピレンワックスを相応して変性できることは該明細書に記載されているが、更に詳細には説明されておらず、かつ該出願の対象ではない。

従って本発明の対象は、上述の欠点を回避しながら簡単で経済的でそして再現性をもって製造できる極性ポリプロピレンワックスを提供することである。

チグラータイプまたはメタロセンタイプの触媒による直接重合において経済的に製造されるポリプロピレンワックスを過酸化物の添加下に比較的低温で良好な再現性および均一性のもとで粘度上昇の危険もなくかつ熱的劣化を生じる危険もなく適当なモノマーと反応させ、極性ワックスを得ることができることを見出した。

それ故に本発明の対象は、非極性のプロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスを α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体とラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5~120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20~50000mPa·s (170°C)の熔融粘度および90~165°Cの軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセンタイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして90~165°Cの軟化点(環球法)を有することを特徴とする、上記ワックスに関する。

チグラータイプまたはメタロセンタイプの触媒による未変性で非極性の原料ワックスの合成は沢山の文献から公知である。例えばドイツ特許出願公開(A)第2,329,641号明細書からは、 α -オレフィンをチグラ触媒を用いて直

接的な重合反応において重合して単独重合体ワックスまたは共重合体ワックスを得ることができる方法が公知である。ドイツ特許出願公開(A)第3,148,229号明細書には同様にチタン含有触媒の使用下に重合することによって高結晶質ポリプロピレンワックスの製法が開示されており、同じことがヨーロッパ特許出願公開(A1)第480,190号明細書に開示されている。更にプロピレン単独重合体および共重合体ワックスもメタロセン触媒を使用して容易に製造できる(例えばヨーロッパ特許出願公開(A)第321,852号明細書、同第384,264号明細書および同第416,566号明細書)。

原料物質としてはチグラール触媒またはメタロセン触媒の使用下に製造される20~5000 mPa·s (170℃で測定)の溶融粘度を有するプロピレン単独重合体が適している。かかるワックスの軟化点(環球法)は一般に90~165℃、好ましくは90~145℃である。アイソタクチック構造またはシンジオタクチック構造の割合が多いことに特徴のある高結晶質生成物も並びに低い結晶度でそして主としてアタクチック構造を有するものも適している。プロピレン単独重合体の結晶度は公知の様に、重合のために使用される触媒を適切に選択することによって並びに重合条件によって広い範囲で変更することができる。これは特にメタロセン触媒系を使用する場合に言える。

更に出発生成物としては、チグラール触媒またはメタロセン触媒を使用して製造される、プロピレンの他に色々な量の他のオレフィン、例えばエチレンまたは炭素原子数4~30の鎖長範囲の更に高級な α -オレフィンを含有するプロピレン共重合体ワックスが適している。この場合、共重合性単量体単位は主としてランダムにあるいは主としてブロック状にアイソタクチックまたはシンジオタクチックまたは部分的アタクチックなポリプロピレン序列の間にブロック状に分布していてもよい。この種のワックスは一般に約90~165℃、特に好ましくは90~145℃の軟化点(環球法)を示す。

極性成分としては α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体が適している。例としてはアクリル酸またはメタクリル酸またはそれらのエステルまたはアミド、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸半エステル、例えばモノアルキルマレエートがある。マレイン酸のジエステル、例えばジアルキルマレエートまたは

マレイン酸アミド、例えばマレインイミドまたはN-アルキル置換マレインイミドがある。これらの化合物の混合物も使用することができる。マレイン酸およびその誘導体が有利であり、無水マレイン酸が特に有利である。極性成分はポリプロピレンワックスを基準として0.1~20重量%の量で使用される。

ラジカル形成剤としては、反応条件のもとで十分に分解してラジカルをもたらす化合物が適する。中でも有機過酸化物、例えばアルキル、アリールまたはアルアルキルペルオキシド、例えばジ-第三ブチルペルオキシドまたはジクミルペルオキシド、ペルオキシエステル、例えば第三ブチルペルアセテートまたは第三ブチルペルベンゾエートまたはヒドロペルオキシド、例えば第三ブチルヒドロペルオキシドまたはクモールヒドロペルオキシドが適する。他の可能なラジカル形成剤には脂肪族アゾ化合物、例えばアゾビス(2-メチルプロピオニトリル)または2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)がある。ジアルキルペルオキシドが殊に有利であり、ジ-第三ブチルペルオキシドが特に適する。ラジカル形成剤は使用されるポリプロピレンワックスを基準として0.1~5重量%の濃度で使用される。

ポリプロピレンワックスと極性成分との反応は連続的に行ないまたは不連続的に行なうことができる。不連続的方法では、ワックスをその軟化点より上の温度に加熱し、その熔融物中に極性成分並びに過酸化物を攪拌下に、場合によっては不活性ガス雰囲気下で連続的に適当な時間にわたって別々に一つまたは複数に分けて導入する。反応温度はワックスの軟化温度以上であり、好ましくは100~200℃、特に好ましくは130~180℃である。計量供給の終了後に一場合によっては追加量の過酸化物の添加後に一変動する温度または一定の温度のもとで後反応を行なう。反応の間に生じる揮発性成分あるいは過剰の揮発性出発成分は例えば減圧状態で留去できるかおよび/または不活性ガスでのストリッピングによって除くことができる。

本発明の極性ワックスは0.5~120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20~50000mPa・sの熔融粘度および90~165℃、特に90~145℃の軟化点(環球法)を有する。このものは明るい色であり、かつ均一であり、その熔融粘度は使用したワックス原料に比較して低く、高くともほぼ同等

であり、高分子成分または架橋した成分を含有していない。

この種の極性変性されたポリプロピレンワックスは多方面の用途分野を有している。これらはホットメルト接着剤調製物において、合成樹脂を着色するための顔料マスターバッチ調製物における無機および有機染料のための分散剤として、フォトナー混合物において分離剤としておよび合成樹脂加工のための添加剤として使用することができる。ワックスは極性が十分に高い場合には通例の助剤の存在下に微細分散の安定な水性分散物に加工することができる。かかる分散物は例えば床、自動車、家具および靴の手入れ剤において調製成分として並びに工業用エマルジョンにおいて、例えば繊維加工用のそれにおいて使用するに適している。

実施例：

後記のワックス製品の溶融粘度は回転式粘度計で測定した。酸価およびケン化価は” D G F - 標準法、第M章、ワックス (DGF-Einheitsmethoden-Abt. M-Wachse) ” の方法M-IV 2(75)に従って測定した。軟化点（環球法）も同じ標準方法集の方法M-III 13(75)に従って測定した。溶融熱はD S C - 法に従って測定した。

実施例1～11：無水マレイン酸での変性：

ドイツ特許出願公開 (A) 第2, 329, 641号明細書に従って製造した1950 mPa · s (170℃で測定) の溶融粘度、159℃の軟化点および83 J/g の溶融熱を示す500 g のポリプロピレンワックスを、攪拌装置、温度計および蒸留ブリッジを備えたガラス製装置中で窒素雰囲気において溶融する。165℃の温度で3時間にわたって計量供給用滴下ロートから連続的に35.0 g を加熱された液状の無水マレイン酸に計量供給し、同時に第二の滴下ロートから10.0 g のジ-第三ブチルペルオキシドを連続的に添加する。計量供給終了後に更に1.1 g のジ-第三ブチルペルオキシドを反応混合物に添加し、反応温度を170℃に加熱しそして2時間、後反応させる。次いで約30 mbar の減圧状態としそして揮発性成分を留去する。約30分後に窒素の導入によって常圧に圧力開放する。揮発性残留成分を分離するために更に15分窒素をワックス溶融物に通し、そのワックス溶融物を注ぎ出す。表1の実施例1の所に記載したデー

タを持つ淡黄色のワックスが得られた。

実施例2および3では、再現性を確かめるために実施例1を繰り返す。

比較例1：

ポリプロピレン合成樹脂から熱分解によって製造されるワックスを無水マレイン酸で変性する。

22g/10分のMF I230/2.16-値および165℃の結晶子溶融点を有する単独ポリプロピレン合成樹脂から350℃での熱分解によって製造される1850mPa・s (170℃で測定) の溶融粘度および162℃の軟化点を有するワックスを実施例1と同様に無水マレイン酸と反応させる。反応混合物の粘度が連続的に上昇し、無水マレイン酸およびジ-第三ブチルペルオキシドの計量供給終了約4時間後に反応混合物は完全に架橋してしまい、反応を中止しなければならなかった。

比較例2および3：

Epolene®N-15 (約600mPa・s (190℃) の溶融粘度およ

び163℃の軟化点を持つEastman Chem. Corp. 社のポリプロピレン-分解ワックス) の無水マレイン酸変性：

無水マレイン酸との反応は実施例1と同様に行なう。得られる変性ワックスは40mg KOH/gの酸価および4030mPa・s/170℃の溶融粘度を有する。同じ原料の使用下におよび同じ条件の下で実施した二つの実験で41mg KOH/gの酸価および8680mPa・s/170℃の溶融粘度を有する変性ワックスが得られた。

比較例4：

ポリプロピレン分解ワックスを無水マレイン酸で変性する。

7g/10分のMF I230/2.16-値および144℃の結晶子溶融点を有する共重合体PP-合成樹脂から窒素で不活性化しながら450℃での熱処分によって、350mPa・s (170℃で測定) の粘度および152℃の軟化点を有する分解ワックスを製造する。この分解ワックスを実施例1と同様に無水マレイン酸と反応させる。反応は、フラスコ内容物が架橋しそしてもはや攪拌出来なかった

ので2時間後に終了せざるを得なかった。

実施例12：

アクリル酸での変性

実施例1～5で使用した500gのチグラー単独重合体ワックスを、攪拌装置、内部温度計および蒸留ブリッジを備えたガラス製装置中で窒素雰囲気において熔融する。160℃の温度で4時間にわたって計量供給用滴下ロートから連続的に50.0gのアクリル酸および10.0gのジー第三ブチルペルオキシドよりなる混合物を連続的に計量添加する。計量供給終了後に更に1時間、後反応させる。次いで減圧状態としそして揮発性成分を留去する。約30分後に窒素の導入によって常圧に圧力開放する。得られる淡黄色のワックスは52mg KOH/gの酸価、580mPa・sの粘度および146℃の軟化点を有する。

表1：実施例1～11

| 実施例 | 種類 | 使用した-PP-ワックス | | | 無水マレイン酸 | | 生成物 | | |
|-----|------------|------------------------------|------------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| | | 製造法 | 粘度/ 170℃ (mPa.s) | 軟化点 (R/K) (℃) | 熔融 熱 J/g | の使用量 (使用したPP- ワックス基準) | 粘度/ 170℃ (mPa.s) | 軟化点 (R/K) (℃) | 酸価 (mg KOH/g) |
| 1 | 単独 ポリマー | DE 2329641 (チグラ-触媒) | 1950 | 159 | 83 | 7 重量% | 980 | 151 | 38 |
| 2 | 単独 ポリマー | DE 2329641 (チグラ-触媒) | 1950 | 159 | 83 | 7 重量% | 1050 | 149 | 39 |
| 3 | 単独 ポリマー | DE 2329641 (チグラ-触媒) | 1950 | 159 | 83 | 7 重量% | 910 | 150 | 40 |
| 4 | 単独 ポリマー | DE 2329641 (チグラ-触媒) | 1950 | 159 | 83 | 1 重量% | 930 | 150 | 38 |
| 5 | 単独 ポリマー | DE 2329641 (チグラ-触媒) | 1950 | 159 | 83 | 10 重量% | 1000 | 152 | 59 |
| 6 | 単独 ポリマー | DE-OS 3148229 (チグラ-触媒) | 720 | 161 | 86 | 7 重量% | 380 | 149 | 40 |

| 実施例 | 使用した-PP-ワックス | | | | | 無水マリン酸 | 生成物 | | |
|-----|---------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| | 種類 | 製造法 | 粘度/ 170℃ (mPas) | 軟化点 (R/K) (℃) | 熔融 熱 J/g | の使用量 (使用したPP- ワックス基準) | 粘度/ 170℃ (mPa. s) | 軟化点 (R/K) (℃) | 酸価 (mg KOH/g) |
| 7 | 単独 ポリマー | EP 571882 (メタロセン) | 2390 | 153 | 93 | 7 重量% | 630 | 147 | 39 |
| 8 | 単独 ポリマー | EP 571882 (メタロセン) | 1500 | 131 | 61 | 7 重量% | 1370 | 126 | 40 |
| 9 | P-E-共 重合体* | EP 571882 (メタロセン) | 2110 | 143 | 93 | 7 重量% | 980 | 136 | 38 |
| 10 | P-E-共 重合体 | EP 571882 (メタロセン) | 2000 | 112 | 48 | 7 重量% | 1360 | 108 | 41 |
| 11 | P-E-共 重合体 | EP 571882 (メタロセン) | 1050 | 100 | 38 | 7 重量% | 890 | 95 | 41 |

*: P-E-共重合体はプロピレン-エチレン共重合体を意味する。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年9月12日（1998. 9. 12）

【補正内容】

請求の範囲

1. 非極性のプロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスをプロピレンワックスを基準として0. 1～20重量%の α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体と、プロピレンワックスを基準として0. 1～5重量%のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0. 5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa・s（170℃）の熔融粘度および90～165℃の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体—または—共重合ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセン—タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして90～165℃の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。
2. 非極性のプロピレン単独重合体ワックスをプロピレンワックスを基準として0. 1～20重量%の α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体と、プロピレンワックスを基準として0. 1～5重量%のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0. 5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa・s（170℃）の熔融粘度および90～165℃の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセン—タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって製造されておりそして90～165℃の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。
3. 非極性のプロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスをプロピレンワックスを基準として0. 1～20重量%の α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体と、プロピレンワックスを基準として0. 1～5重量%のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0. 5～120mg

KOH/gの酸価またはケン化価、 $20 \sim 50000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170°C)の熔融粘度および $90 \sim 145^\circ\text{C}$ の軟化点(環球法)を有する極性変性された

部分結晶質プロピレン単独重合体—または—共重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセナータイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして $90 \sim 145^\circ\text{C}$ の軟化点(環球法)を有することを特徴とする、上記ワックス。

4. 非極性のプロピレン単独重合体ワックスをプロピレンワックスを基準として0.1~20重量%の α , β -不飽和カルボン酸またはその誘導体と、プロピレンワックスを基準として0.1~5重量%のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5~120mg KOH/gの酸価またはケン化価、 $20 \sim 50000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170°C)の熔融粘度および $90 \sim 145^\circ\text{C}$ の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラータイプまたはメタロセナータイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって製造されておりそして $90 \sim 145^\circ\text{C}$ の軟化点(環球法)を有することを特徴とする、上記ワックス。
5. 請求項1~4に従うワックスを水性分散物、ホットメルト接着剤調製物にまたは合成樹脂添加剤として使用する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/06415

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F8/00 C08F255/02 | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 4 159 287 A (W. A. AMES) 26 June 1979 see column 2, line 32 - column 3, line 9; claims 1-13 --- | 1-5 |
| Y | WO 89 01951 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 9 March 1989 see claims 1-8 --- | 1-5 |
| Y | EP 0 251 771 A (EL PASO PRODUCTS COMPANY) 7 January 1988 see page 3, line 3 - line 18 see page 4, line 14 - line 18; claims 1-8 --- | 1-5 |
| Y | DE 195 00 426 C (LEUNA-WERKE GMBH) 21 March 1996 see the whole document --- | 1-5 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 22 April 1998 | | 29/04/1998 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-6040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Permentier, W |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/06415

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | EP 0 024 034 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 18 February 1981 see page 9, line 1 - line 29; claims 1-6 ---- | 1-5 |
| A | WO 93 24539 A (AMOCO CORPORATION) 9 December 1993 see page 8, line 34 - page 9, line 16 see page 13, line 32 - page 14, line 11 see page 16, line 25 - page 17, line 29; claims 1-17 ---- | 1 |
| A | FR 1 429 618 A (HERCULES POWDER COMPANY) 16 May 1966 see page 4, column 2 ---- | 1 |
| A | DE 43 08 587 A (BASF AG) 22 September 1994 see claims 1-9 ---- | 1 |
| A | WO 96 06120 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 29 February 1996 see claims 1-10 ---- | 1 |
| A | WO 94 04577 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 3 March 1994 cited in the application see claims 1-14 ----- | 1 |

Form PG: (ISA)210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inde nral Application No

PCT/EP 97/06415

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4159287 A | 26-06-79 | NONE | |
| WO 8901951 A | 09-03-89 | US 4826939 A | 02-05-89 |
| | | CA 1328535 A | 12-04-94 |
| | | DE 3877968 A | 11-03-93 |
| | | EP 0375730 A | 04-07-90 |
| | | JP 2656966 B | 24-09-97 |
| | | JP 3500182 T | 17-01-91 |
| EP 251771 A | 07-01-88 | US 4736002 A | 05-04-88 |
| | | AU 604243 B | 13-12-90 |
| | | AU 7416787 A | 21-01-88 |
| | | CA 1282546 A | 02-04-91 |
| | | JP 2647385 B | 27-08-97 |
| | | JP 63118306 A | 23-05-88 |
| | | US 4859757 A | 22-08-89 |
| | | AU 603111 B | 08-11-90 |
| | | AU 7466587 A | 07-01-88 |
| | | CA 1282547 A | 02-04-91 |
| | | CN 1009201 B | 15-08-90 |
| | | JP 2505469 B | 12-06-96 |
| | | JP 63118307 A | 23-05-88 |
| | | KR 9501282 B | 15-02-95 |
| | | US 4847340 A | 11-07-89 |
| DE 19500426 C | 21-03-96 | EP 0725090 A | 07-08-96 |
| EP 24034 A | 18-02-81 | JP 1502037 C | 28-06-89 |
| | | JP 56026915 A | 16-03-81 |
| | | JP 63051169 B | 13-10-88 |
| | | CA 1152095 A | 16-08-83 |
| | | US 4315863 A | 16-02-82 |
| WO 9324539 A | 09-12-93 | AU 4392393 A | 30-12-93 |
| | | CA 2135634 A | 09-12-93 |
| | | EP 0642539 A | 15-03-95 |
| | | JP 7507352 T | 10-08-95 |
| | | US 5688887 A | 18-11-97 |
| FR 1429618 A | 16-05-66 | BE 659184 A | 02-08-65 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 97/06415

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 1429618 A | | CH 433730 A | |
| | | DE 1546982 A | 02-04-70 |
| | | GB 1040539 A | |
| | | NL 6503397 A | 20-09-65 |
| | | SE 306487 B | 25-11-68 |
| DE 4308587 A | 22-09-94 | EP 0617063 A | 28-09-94 |
| | | JP 6322044 A | 22-11-94 |
| | | US 5451639 A | 19-09-95 |
| WO 9606120 A | 29-02-96 | AU 3408395 A | 14-03-96 |
| | | CA 2197791 A | 29-02-96 |
| | | EP 0777693 A | 11-06-97 |
| | | ZA 9507165 A | 17-04-96 |
| WO 9404577 A | 03-03-94 | US 5290954 A | 01-03-94 |
| | | AT 154811 T | 15-07-97 |
| | | CA 2140030 A | 03-03-94 |
| | | CA 2142280 A | 03-03-94 |
| | | DE 69311809 D | 31-07-97 |
| | | DE 69311809 T | 09-10-97 |
| | | EP 0655074 A | 31-05-95 |
| | | JP 8500384 T | 16-01-96 |
| | | US 5360862 A | 01-11-94 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年5月12日(2005.5.12)

【公表番号】特表2001-504542(P2001-504542A)

【公表日】平成13年4月3日(2001.4.3)

【出願番号】特願平10-524229

【国際特許分類第7版】

C 0 8 F 8/46

C 0 8 F 255/02

【F I】

C 0 8 F 8/46

C 0 8 F 255/02

【手続補正書】

【提出日】平成16年8月12日(2004.8.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

手続補正書

平成16年8月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成10年特許願第524229号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフ
ツング

3. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号

(虎の門電気ビル)

[電話 03(3502)1476 (代)]

氏名 弁理士 (6955) 江崎 光史



4. 補正対象書類名

① 明細書

5. 補正対象項目名

① 発明の詳細な説明

6. 補正の内容

(1) 明細書第3頁9～10行の「20～5000 mPa・s」を「20～50000 mPa・s」と補正する。

(2) 明細書第5頁20行の「温度計」を「内部温度計」と補正する。

(3) 明細書第6頁25行の「熱処分」を「熱処理」と補正する。

(4) 明細書第7頁10行の「粘度」を「熔融粘度」と補正する。



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/00, 255/02 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23652 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juni 1998 (04.06.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06415 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1997 (18.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 48 895.8 26. November 1996 (26.11.96) DE (71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder: HOHNER, Gerd; Adolf-von-Baeyer-Strasse 26, D-86368 Gersthofen (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, JP, KR, RU, SG, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: POLAR MODIFIED POLYPROPYLENE WAXES (54) Bezeichnung: POLAR MODIFIZIERTE POLYPROPYLEN-WACHSE (57) Abstract <p>The invention relates to polar modified partially crystalline propylene homopolymer or copolymer waxes with an acidity or saponification value of 0.5 to 120 mg KOH/g, a melt viscosity of 20 to 50000 mPa.s/170 °C and a softening point (ring/sphere) of 90 to 165 °C, produced by reaction of a nonpolar propylene homopolymer or copolymer wax with an α, β-unsaturated carbonic acid or its derivatives in the presence of radical formers, characterised in that the nonpolar polypropylene wax was produced by direct polymerization of propylene or copolymerization of propylene with higher 1-olefins with use of catalyzers of the Ziegler or metallocene type, and has a softening point (ring/ball) of 90 to 165 °C. These waxes are suited for use as plastic additives, for aqueous dispersions, or for hot-melt adhesive recipes.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf polar modifizierte teilkristalline Propylen-Homo- oder Copolymerwachse mit einer Säure- oder Verseifungszahl von 0,5 bis 120 mg KOH/g, einer Schmelzviskosität von 20 bis 50000 mPa.s/170 °C und einem Erweichungspunkt (Ring/Kugel) von 90 bis 165 °C, hergestellt durch Umsetzung eines unpolaren Propylen-Homo- oder Copolymerwachses mit einer α, β-ungesättigten Carbonsäure oder deren Derivaten in Gegenwart von Radikalbildnern, dadurch gekennzeichnet, daß das unpolare Polypropylenwachs durch direkte Polymerisation von Propylen oder Copolymerisation von Propylen mit höheren 1-Olefinen unter Verwendung von Katalysatoren des Ziegler- oder Metallocentyps hergestellt wurde und einen Erweichungspunkt (Ring/Kugel) von 90 bis 165 °C aufweist. Die Wachse sind gut geeignet als Kunststoffadditive, für wäßrige Dispersionen, oder für Schmelzkleberrezepturen.</p> | | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)